Ueber eine

Bibromphtalsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität München

von

Friedrich Wagner

aus Triesdorf.

München, 1881.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber eine

Bibromphtalsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen

Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität München

von

Friedrich Wagner

aus Thiersheim

München, 1881.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber eine

Bibromphtalsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität München

von

Friedrich Wagner

aus Triesdorf.

München, 1881.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554608_0145

Nachstehende Untersuchungen wurden im Münchener Universitätslaboratorium im Laufe des Studienjahres 1878/79 in Ausführung gebracht.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. Baeyer meinen innigsten Dank für seine lehrreichen Rathschläge und die gütige Theilnahme, die er an allen meinen Arbeiten nahm, auszusprechen.

Nicht leicht hat eine Säure der Benzolgruppe das Interesse der wissenschaftlichen Chemiker in so hohem Masse in Anspruch genommen als gerade die Orthophtalsäure — die erste mehrbasische aromatische Säure, die entdeckt wurde —, da sie durch ihren engen Zusammenhang mit Naphtalin und Benzol von grosser Wichtigkeit für die Theorie der aromatischen Körper geworden ist.

Von grosser praktischer Bedeutung wurde sie indessen erst, als A. Baeyer aus ihr in Verbindung mit Phenolen die Herstellung der Phtaleïne lehrte, einer Farbstoffklasse, die für die Technik grosse Bedeutung erlangte; es mag hier nur beispielshalber an das eingehend untersuchte Eosin, an das Gallëin und Cörulëin erinnert werden.

Gleichzeitig ist uns durch das Studium dieser Phenolfarbstoffe ein tieferer Einblick als vordem in die Natur vieler mit diesen wahrscheinlich in sehr naher Beziehung stehender natürlicher Pflanzenfarbstoffe, wie Hämatoxylin, Santalin, Carthamin u. a. ermöglicht worden.

Von der Phtalsäure sind bereits mehrere Derivate untersucht, so die Dichlorphtalsäure, Bromphtalsäure, Oxyphtalsäure und neben anderen auch die zwei isomeren Nitrophtalsäuren, deren Aethylester und der Amidophtalsäureäther, aber die wissenschaftliche Verarbeitung in grösserem Massstabe

wurde erst dadurch gesichert, dass es der Technik gelang, die Phtalsäure in grösseren Massen rein und billig zu produziren.

Als Ausgangspunkt für meine Arbeiten wählte ich eben genannten von A. Baeyer[1]) entdeckten Amidophtalsäureäther, welcher, vermöge seiner ihm innewohnenden basischen Eigenschaften, die Fähigkeit besitzt, bei geeigneter Behandlung mit Brom in Bibromamidophtalsäureäther überzugehen.

Durch Eliminirung der Amido- und Aether-Gruppen aus dieser Bromverbindung gelangt man zu einer Bibromphtalsäure, welche eine willkommene Gelegenheit bietet, einerseits der Frage näher zu treten, ob sich eine zweifach gebromte Phtalsäure ebenso leicht wie die Phtalsäure mit Resorcin zu einem Phtalëin condensiren lässt, und andererseits im bejahenden Falle an dem gebildeten Bibromfluorescëin zu studiren, ob das hier im Benzolkern der Phtalsäure befindliche Brom wesentlich andere Eigenschaften bedingt als wie sie beim Fluorescëin, beziehungsweise dessen Bromderivaten, die bekanntlich das Brom in den Resorcinresten enthalten, beobachtet werden können.

A. Baeyer ging bei Darstellung des obengenannten Amidophtalsäureäthers von der Phtalsäure aus, nitrirte diese und führte die gewonnene Nitroverbindung nach Methoden, deren in einem späteren Kapitel gedacht werden soll, in den Amidoäther über.

Bald nachdem von genanntem Forscher die erste Abhandlung über seinen Amidophtalsäureäther in den Berl. Ber. (X. 124) erschienen war, berichtete ebenda (X. 709) O. Miller, dass sich bei Nitrirung der Phtalsäure mit Salpeter-Schwefelsäure nicht, wie man bisher glaubte, eine,

[1]) Berl. Ber. X. 124. und
ebenda X. 1079.

sondern zwei isomere Nitrophtalsäuren bilden und dass der Amidophtalsäureäther A. Baeyers nicht ein Derivat der schon länger bekannten prismatischen, sondern der von ihm entdeckten nadelförmigen Nitrophtalsäure sei.

Diese Veröffentlichungen O. Millers machten es, zur vollständigen Orientirung über diesen Gegenstand, nöthig, zunächst eingehende Untersuchungen über die Nitrirung der Phtalsäure, sowie über die Ueberführung der Nitrophtalsäure in den Nitro- bezw. Amido-Aether vorzunehmen und erst dann mit der Bromirung des Baeyer'schen Amidoäthers zu beginnen.

Die ersten Angaben über die Nitrophtalsäure verdanken wir Laurent und Marignac.[1]) Diese Forscher behandelten Naphtalin längere Zeit mit siedender Salpetersäure. Nach Abscheidung des gebildeten Nitro- und Dinitronaphtalins dampften sie die Mutterlauge bis zur Syrupconsistenz ein, lösten den Rückstand in Wasser und filtrirten. Aus dem eingeengten Filtrat setzte sich die Nitrophthalsäure ab. Neben dieser Nitrosäure fanden sie — sei hier kurz bemerkt — in den letzten Mutterlaugen auch Phtalsäure.

Die Nitrophtalsäure krystallisirt, wie Laurent und Marignac berichten, in monoklinen Prismen, die häufig hemitropisch ausgebildet sind. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Bei 208—210° schmilzt sie und geht in Anhydrid über, das in langen, weissen Nadeln sublimirt. Die Nadeln besitzen rhombischen Querschnitt und lösen sich sehr wenig in Wasser.

Nach Laurent und Marignac beschäftigte sich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. XXXVIII. p. 1.
Dict. de Chem. p. Wurtz 4 P—S 1012 und
Watts Dict. Vol. IV. p. 629.

Hugo Müller[1]) mit der Darstellung der Nitrophtalsäure. Er liess direkt auf Phtalsäure concentrirte Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure einwirken. Allein die Reaktion verlief durchaus nicht glatt. Es war mit Schwierigkeiten verbunden, sämmtliche Phtalsäure in Nitrophtalsäure zu verwandeln und zudem bildete sich nebenbei eine nicht unbedeutende Menge von Dinitrophtalsäure und einer in Wasser und Alkohol leicht löslichen, nicht krystallisirenden Säure.

Die Versuche H. Müllers nach der Methode von Laurent und Marignac Nitrophtalsäure darzustellen, ergaben eine ganz unbefriedigende Ausbeute.

Durch Einwirkung von Schwefelammonium oder, was mehr zu empfehlen ist, von Eisen und Essigsäure auf Nitrophtalsäure bildet sich, wie H. Müller entdeckte, Amidophtalsäure. Die Isolirung derselben war jedoch wegen ihrer leichten Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln und wegen ihrer Verbindungsfähigkeit mit Säuren und Basen sehr erschwert. Müller liess auf eine concentrirte wässerige Nitrophtalsäurelösung Eisen und Essigsäure in der Wärme einwirken. Es schied sich im Laufe des Reduktionsprozesses ein braunes Pulver ab, das möglichst gut vom überschüssig zugesetzten metallischen Eisen getrennt wurde. Das Pulver extrahirte er mit warmen Ammoniak, filtrirte den Auszug und dampfte ihn auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand löste er in siedendem Alkohol und entfärbte die Lösung mit Thierkohle. Beim Abkühlen krystallisirte die Amidophtalsäure in citronengelben Nadeln von perlmutterartigen Glanz aus. In kaltem Wasser oder Alkohol lösten sich diese Nadeln nur sehr wenig, viel leichter dagegen in der Wärme. Ihre wässerige oder alkoholische Lösung ist grüngelb und zeigte eine nicht unbedeutende grüne Fluorescenz. Mit Ammoniak

[1]) Chem. Centr. Blatt 1863. p. 929.
Dict. de Chem. p. W. P—S. 1012 und
Watts Dict. Vol. IV. p. 629.

bildet die Amidosäure eine bei der Siedetemperatur des Wassers leicht zersetzbare Verbindung. Sie selbst ist äusserst unbeständig, zersetzt sich schon beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung unter Gelbfärbung und liefert keine bestimmt charakterisirten Derivate. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure einige Zeit lang gekocht geht sie in eine farblose Isomere über; dieselbe Verbindung soll sich nach Müller auch bilden, wenn Nitrophtalsäure mit Zink oder Zinn und Salzsäure reduzirt wird.

Eine weit günstigere Ausbeute an Nitrophtalsäure als Müller erzielte A. Faust[1]) bei Nitrirung der Phtalsäure mit Salpeter-Schwefelsäure. Faust unternahm die Arbeiten über Nitro- und zu gleicher Zeit über Bromphtalsäure in der Absicht, Phtalsäure in isomere Oxyphtalsäuren überzuführen, nach derselben Methode, nach der Hübner Benzoësäure in isomere Oxybenzoësäuren übergeführt hatte.

Faust digerirte Phtalsäure mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Nach 24 Stunden schied er durch Wasser den grössten Theil der gebildeten Nitrosäure aus dem Säuregemisch ab. Den Rest der Säure schüttelte er mit Aether aus. Zur Reinigung führte Faust die Nitrophtalsäure in das Kalisalz über und krystallisirte dieses öfters aus heissem 90%igen Alkohol um. Aus der wässerigen Kalisalzlösung fällte er mit Schwefelsäure die Nitroverbindung und zog dieselbe mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung setzten sich blassgelbe Prismen ab, welche die nämlichen Eigenschaften besassen wie die von Laurent und Marignac entdeckte Nitrophtalsäure.

Faust erhielt bei der Reduction der Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure nicht wie H. Müller Amidophtalsäure, sondern unter Kohlensäureabspaltung Metaamido-Benzoësäure und erlaubte sich auf Grund dieser Beobachtung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160. 56.

die Angaben H. Müllers in der Weise zu berichtigen, dass er sagt, genannter Forscher habe beim Kochen seiner Amidophtalsäure mit Salzsäure und desgleichen beim Reduziren der Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure keine isomere Amidophtalsäure, sondern Metaamidobenzoësäure erhalten.

Zur Darstellung des neutralen Aethers der Nitrophtalsäure löste Faust die Säure in absolutem Alkohol und leitete unter öfterem Erwärmen trockenes Salzsäuregas in die alkoholische Lösung ein. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb ein Aether zurück, welchen er als ein schwachgelbes, geruchloses, über 300° unter starker Zersetzung siedendes Pulver beschreibt.[1])

Den sauren Aether gewinnt Faust wie den neutralen, aber ohne Erwärmen der alkoholischen Lösung. Derselbe ist seinen Angaben zufolge ein allmälig krystallinisch erstarrendes Oel.

Nach Faust beschäftigte sich A. Baeyer[2]) mit der Nitrophtalsäure und deren Derivaten in der Absicht, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophtalsäure Oxyphtalsäure darzustellen. Allein die schon von H. Müller beobachtete leichte Zersetzbarkeit der Amidosäure und deren schwierige Darstellung veranlassten Baeyer statt der reinen Säure sich des Aethyläthers derselben zu diesem Zwecke zu bedienen.

Genannter Forscher nitrirte Phtalsäure wie Faust mit Salpeter-Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Je 100 Gr. käufliche Phtalsäure wurden mit 200 Gr. rauchender Salpetersäure und 50 Gr. concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden lang erhitzt. Die gebildete Nitrophtalsäure wurde mit wenig Wasser gefällt, wenig ausgewaschen, abgesaugt und ohne weitere Reinigung in der 4 fachen Menge absoluten Alkohols

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160. 56.
[2]) Berl. Ber. X. 125.
und X. 1079.

gelöst. Nach 24 stündigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung bei continuirlichem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Aether mit Wasser gefällt. Den neutralen leicht krystallisirenden Aether trennte Baeyer von dem sauren durch Schütteln mit Sodalösung. Ersterer wurde gewöhnlich in Quantitäten von je 20 Gr. in 100 Gr. absoluten Alkohols gelöst, mit 200 Gr. concentrirter Salzsäure versetzt und durch allmälige Zugabe von kleinen Portionen Zinkstaub unter Abkühlen reduzirt. Nach dem Abfiltriren des überschüssigen Zinkstaubes und fast völliger Neutralisation des Filtrates mit Soda fällte er durch essigsaures Natron den Amidophtalsäureäther. Dieser schied sich als krystallinische Masse oder in Form von öligen Tropfen ab, welche bald krystallinisch erstarrten. Aus Alkohol krystallisirt die Amidoverbindung nach Baeyer in farblosen, kurzen, monoklinen Prismen, die in Salzsäure ohne Veränderung löslich sind und aus der salzsauren Lösung durch essigsaures Natron oder durch Neutralisation der Säure ausgefällt werden. Die Ausbeute an reinem Amidoäther betrug 80% der berechneten Menge.

Diese Substanz benützte Baeyer zur Darstellung seiner Oxyphtalsäure.

A. Baeyer hatte noch nicht seine zweite Abhandlung über die Oxyphtalsäure veröffentlicht, als in den Berl. Ber. (X. 709) eine Notiz O. Millers erschien, nach der sich bei Nitrirung der Phtalsäure mit Salpeter-Schwefelsäure neben der schon bekannten prismatischen Nitrophtalsäure eine mit dieser isomere bilden solle. In den darauffolgenden Publikationen (Berl. Ber. XI. 393, 992 und 1191) zeigte auch Miller unter Anderem, dass die Oxyphtalsäure Baeyers ein Derivat nicht der prismatischen, sondern der von ihm entdeckten neuen Nitrophtalsäure sei.

Miller nitrirte die Phtalsäure nach Fausts Methode unter Erwärmen auf dem Wasserbad. In dem durch wenig

Wasser ausgefällten Reaktionsprodukte fand er zwei isomere Nitrophtalsäuren und daneben noch Pikrinsäure, Essigsäure und eine ganz geringe Quantität Ameisensäure. Die schon durch Laurent und Marignac entdeckte, in Wasser schwer lösliche Nitrosäure trennte er durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von der von ihm entdeckten in Wasser sehr leicht löslichen isomeren nadelförmigen Säure. Letztere kann, wie Miller berichtet, nur schwer isolirt werden, da sie mit der Pikrinsäure Verbindungen eingeht.

Wie ihn seine Versuche lehrten, sonderte er am besten die nadelförmige Nitrophtalsäure, die er auch Isonitrophtalsäure nennt, auf mechanischem Wege aus, führte sie in das schwer lösliche Barytsalz über und zersetzte dieses mit Salzsäure. Er erhielt bei diesem Verfahren feine, schwach gelbliche Nadeln, die bei 160° schmelzen und bei etwa 165° in Anhydrid übergehen. Die Nadeln lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, dagegen nicht in Benzol.

Die beiden isomeren Nitrophtalsäuren bilden sich nach Miller zu fast gleichen Theilen. Sie unterscheiden sich, abgesehen von Krystallform und Schmelzpunkt, wesentlich durch ihr verschiedenes Verhalten bei der Ueberführung in Aether. Während die prismatische Nitrosäure bei 24stündiger Behandlung ihrer alkoholischen siedenden Lösung mit Salzsäure nur ca. 16% neutralen Aether liefert und zum grössten Theil in sauren übergeht, gibt die nadelförmige Säure beim Sättigen ihrer weingeistigen Lösung mit Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast nur neutralen Aether.

Bei Aetherificirung der prismatischen Nitrophtalsäure nach der eben angeführten Methode konnte Miller keinen reinen neutralen Aether gewinnen, da, wie er angibt, ein Theil der Nitrosäure „wahrscheinlich durch die lang andauernde Einwirkung von Salzsäure zu Phtalsäure reducirt wird und somit neben dem Nitrophtalsäureäther auch Phtalsäureäther vorhanden ist.“

Reinen Aether konnte er sich leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der prismatischen Nitrophtalsäure verschaffen. Den nach dieser Methode gewonnenen neutralen Aether beschreibt er als einen farblosen krystallinischen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 43° liegt.

Der neutrale Aether der Isonitrophtalsäure ist nach Miller eine dichte krystallinische Masse, die bei 32° zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit schmilzt.

Nach den Untersuchungen genannten Forschers wird nicht, wie Faust [1]) angibt, während der Reduktion der prismatischen Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure Kohlensäure abgespalten und Metaamidobenzoësäure gebildet, sondern die Amidophtalsäure entbindet erst dann Kohlensäure und geht in erstere Säure über, wenn das Zinn aus ihrem während der Reduktion gebildeten Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden ist und ihre salzsaure Lösung eingeengt wird.

Gleiches Verhalten wie die prismatische Nitrophtalsäure zeigt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure die nadelförmige.

Auf Grund der eben vorgeführten Resultate war es für Miller nicht mehr schwierig den Beweis für seine Behauptung: „Die Oxyphtalsäure Baeyers sei ein Derivat der Isonitrophtalsäure", zu liefern. Wie er zeigte bilden sich bei Nitrirung der Phtalsäure nahezu gleiche Quantitäten der prismatischen und der nadelförmigen Nitrophthalsäure. Bei Ueberführung dieses Gemisches in Aether bildet sich neben saurem, neutraler Aether, der zum grössten Theil aus solchem der nadelförmigen Nitrosäure und zum geringsten Theil (ca. 16%) aus solchem der prismatischen Nitrophtalsäure besteht. Wird nun, folgert er, dieser neutrale Aether nach Baeyers Methode reduzirt, so muss ein Amidoäther der Isonitrophtalsäure resultiren, der nur wenig von dem der prismatischen Nitrosäure verunreinigt ist. Durch Umkrystalli-

[1]) Annal. 160. 56.

siren des gewonnenen Amidoäthers wird höchst wahrscheinlich, sagt Miller, derjenige der prismatischen Säure völlig beseitigt und man gelangt auf diese Weise zu reinem Amidoäther der nadelförmigen Nitrophtalsäure, zum nämlichen, den Baeyer zur Ueberführung in die Oxyphtalsäure benützte.

Miller stellte auch noch, um den direkten Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht zu liefern, die Baeyer'sche Oxyphtalsäure aus dem Aether der Isonitrophtalsäure allein dar.

Da meine in späteren Abschnitten vorzuführenden Versuche auf vorstehenden Angaben Millers basirten, so veranlasste mich Herr Professor A. Baeyer, die Arbeiten über die Isomerie der Nitrophtalsäuren und deren Ester nochmals vorzunehmen.

Was die diesbezüglichen von mir gewonnenen Resultate anlangt, so erlaube ich mir gleich hier zu bemerken, dass sich diese in allen wesentlichen Punkten mit denen des Herrn O. Miller im Einklange befinden und halte es darum für angezeigt, mich in Folgendem, um Wiederholungen möglichst zu vermeiden, so kurz als thunlich zu fassen.

Nitrirung der Phtalsäure.

Bei Nitrirung der Phtalsäure bediente ich mich des von A. Baeyer eingehaltenen Verfahrens. Es bilden sich, wie ich in Uebereinstimmung mit Miller fand, zwei isomere Nitrophtalsäuren zu fast gleichen Theilen. 100 Gr. Phtalsäure ergaben bei ihrer Nitrirung 69 Gr. prismatische und 72 Gr. nadelförmige Nitrosäure.

Diese Quantitätsverhältnisse ermittelte ich auf folgende Weise: Aus der mit wenig Wasser aus dem Säuregemisch gefällten und abgepressten Nitrophtalsäure wird die prismatische Nitrosäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser so gut als möglich entfernt. Die Mutterlaugen enthalten die leicht lösliche nadelförmige und noch einen geringen Theil der prismatischen Nitrophtalsäure. Dieselben dampft man zur Trockene ein und sucht sie nach der Baeyer'schen Methode bei gewöhnlicher Temperatur in Aether überzuführen. Nach 9 Stunden ist sämmtliche nadelförmige Nitrophtalsäure allein in Aether verwandelt. Der Aether wird durch Wasser gefällt und in sauren und neutralen getrennt. Nach dem Trocknen wogen beide Ester 10 Gr. bezw. 80 Gr. und ergaben auf die ursprüngliche Säure berechnet obige 72 Gr. Isonitrophtalsäure.

In Lösung bleibt die nicht in Aether übergeführte restirende prismatische Nitrophtalsäure. Um sie zu gewinnen, dampft man die Lösung ein und krystallisirt den Rückstand einige Male aus heissem Wasser um. Es schieden sich 19 Gr. reine Nitrosäure ab, welche mit den durch Umkrystallisiren des Nitrophtalsäuregemisches erhaltenen 50 Gr. in Summa obige 69 Gr. prismatische Nitrosäure ausmachen.

Prismatische Nitrophtalsäure.

$C_6 H_3 (N O_2) (C O O H)_2$.

Die von mir nach obigem Verfahren dargestellte prismatische Nitrophtalsäure war vollkommen rein. Sie krystallisirte aus wässerigen Lösungen in farblosen Prismen, die sehr häufig Zwillingsbildungen zeigten; hemitropisch ausgebildete Prismen konnte ich nicht beobachten. Die Säure schmilzt, wie schon Laurent und Marginac zeigten, bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit unter Anhydridbildung. In kaltem Wasser und in Aether ist sie schwer löslich

— nach Faust[1]) wäre sie in letzterem leicht löslich —; von heissem Wasser und absolutem Alkohol wird sie leicht aufgenommen.

Das Anhydrid der prismatischen Nitrophtalsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol, Benzol und dergl. in farblosen Nadeln, lässt sich ohne Zersetzung sublimiren und geht mit Wasser gekocht wieder in die Säure über. Das Anhydrid löst sich schwer in kaltem Wasser und Aether, leichter in Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 157°.

Nadelförmige Nitrophtalsäure.

$C_6 H_3 (N O_2) (C O O H)_2$.

Die von O. Miller entdeckte nadelförmige Nitrophtalsäure erhielt ich durch Umkrystallisiren aus ihren concentrirten wässerigen Lösungen stets in feinen farblosen Nadeln; dieselben lösten sich, wie ich übereinstimmend mit H. O. Miller fand, leicht in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether, dagegen nicht in Benzol. Einige Grade über ihren Schmelzpunkt (157° uncor.) — nach Miller 160° — erhitzt, geht die Nitrosäure in Anhydrid über und letzteres sublimirt in Nadeln. Diese sind gleichfalls, wie das Anhydrid der prismatischen Nitrophtalsäure, ohne Zersetzung sublimirbar und lassen sich durch Kochen mit Wasser in die Nitrophtalsäure überführen.

Das Anhydrid schmilzt bei 112° zu farbloser Flüssigkeit; in Benzol ist es unlöslich; von Wasser, Alkohol und Aether wird es aufgenommen.

Trennung der isomeren Nitrophtalsäuren.

Die Trennung der isomeren Nitrophtalsäuren ist mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden. Sucht man sie nach

[1]) Annal. 160. 57.

Millers Vorgang durch Umkrystallisiren aus Wasser durchzuführen, so kann man zwar die prismatische Nitrosäure isoliren, allein diese Operation nimmt geraume Zeit in Anspruch und zudem ist noch die in den Mutterlaugen zurückbleibende nadelförmige Nitrophtalsäure stark mit Schwefelsäure und Salpetersäure verunreinigt. Zur Entfernung der Mineralsäuren dampfte ich die die Isonitrophtalsäure enthaltenden Mutterlaugen zur Trockene ein, presste den Rückstand gut ab, liess ihn mit wenig Wasser zum Auskrystallisiren stehen und wiederholte diese Operation etwa 2—4 Mal, je nachdem es der Reinheitsgrad der Substanz erforderte.

Eine zweite hier aufzuführende Trennungsmethode lässt sich mit kleineren Portionen Nitrophtalsäuren gut durchführen, für grössere Quantitäten ist sie jedoch kaum brauchbar. Bekanntlich verwandeln sich die isomeren Nitrophtalsäuren bei verschieden hohen Temperaturen (bei 157° und 210°) in Anhydride, die sich, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, ohne Zersetzung verflüchtigen. Auf dieses Verhalten der Säuren stützte sich ihre Trennung. Das trockene Gemisch der Isomeren wurde in einer Retorte auf dem Oelbad auf 160—180° solange erhitzt, bis sich sämmtliche Isonitrophtalsäure in Anhydrid verwandelt hatte. Ein continuirlicher, schwacher Luftstrom entzog der Retorte die gebildeten Anhydriddämpfe. Die Sublimation des Anhydrids zog sich, wie der Versuch zeigte, ungemein in die Länge und ausserdem wurde noch das Anhydrid nicht unmerklich durch mit übergehende Schwefelsäure und Salpetersäure verunreinigt.

Eine dritte Trennungsmethode, die freilich nur gestattet, die prismatische Nitrophtalsäure als solche zu gewinnen, beruht darauf, dass man — ebenso wie es bei der Ermittellung des Quantitätsverhältnisses der bei Nitrirung der Phtalsäure gebildeten isomeren Nitrosäuren geschah — das Säure-

gemisch in der Kälte nach dem Verfahren Baeyers ätherifizirt. Die nadelförmige Nitrophtalsäure geht allein in Aether über, hingegen bleibt die prismatische intakt und kann leicht nach dem Abscheiden des Aethers als solche gewonnen werden.

Aethyläther der prismatischen Nitrophtalsäure.

$C_6 H_3 (N O_2) (C O. C_2 H_5 O)_2$.

Die prismatische Nitrophtalsäure lässt sich nach der Methode Baeyers bei Ausschluss[1]) von Wärme nicht in Aether überführen, weder in den neutralen, noch in den sauren. Als ich bei meinen Aetherifikationsversuchen auf dem Wasserbad erwärmte, erzielte ich ein Produkt, das aus 80% saurem und 20% neutralem Aether bestand. Letzterer war vollkommen rein und stimmte, wie ich mich überzeugte, vollständig mit dem von Miller durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der prismatischen Nitrophtalsäure dargestellten Aether überein.

Will man sich eine grössere Menge von neutralem Aether verschaffen ohne sich des kostspieligen Verfahrens von Miller zu bedienen, so unterwirft man den sauren Aether einer nochmaligen Aetherifikation. Je nach der Dauer der Einwirkung des Salzsäuregases wird eine mehr oder minder relativ gute Ausbeute an neutralem Ester erzielt; neben diesem bleibt ein Theil des sauren Aethers intakt und ein Theil desselben wird durch die Chlorwasserstoffsäure zu Nitrophtalsäure verseift.

Nachstehende drei Aetherifikationsversuche mit saurem Ester ergaben bei einer Einwirkung

[1]) Da Faust bei Darstellung seines sauren Aethers (Liebigs Ann. 160. 57) nicht erwärmte, so kann letzterer unmöglich ein Derivat der prismatischen Nitrophtalsäure sein; wahrscheinlich verwendete genannter Forscher unbewusst ein Gemenge von prismatischer und nadelförmiger Nitrophtalsäure zur Ueberführung in sauren Aether und gelangte auf diese Weise zu solchen der Isonitrophtalsäure.

von Salzsäuregas während		7 Stden.	16 Stden.	28 Stden.
eine Ausbeute an	neutralem Aether v.	26%	57%	46%
	saurem Aether . .	26 —	4,5 —	22 —
	Nitrophtalsäure . . (nahezu rein)	48 —	38 —	32 —

Angesichts dieser nicht besonders günstigen Ergebnisse hoffte ich nach einem andern Verfahren: Durch Einwirkung von Nitrophtalylchlorid auf wasserfreien Alkohol bessere Resultate zu erzielen. 1 Gew. Theil fein gepulverte Nitrophtalsäure wird mit der 3-fachen Menge fünffach-Chlorphosphor in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Oelbad zwischen 90 und 110° einige Zeit lang erhitzt. Das Gemisch wird alsbald flüssig und bleibt farblos, solange diese Temperatur nicht überschritten wird. Bei höherer Temperatur (c. 145°) bildet sich eine Chlorverbindung, welche mit absolutem Alkohol einen durch schmierige Produkte stark verunreinigten Aether liefert.

Nach beendeter Reaktion giesst man das flüssige Reaktionsprodukt in eine Schale und verjagt bei 150° das gebildete Phosphoroxychlorid, sowie den überschüssigen Chlorphosphor. Das zurückbleibende farblose Nitrophtalychlorid geht in kleinen Portionen bei gutem Abkühlen in wasserfreien Alkohol eingetragen unter Salzsäuregasentwickelung sofort in Aether über. Derselbe fällt durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung als farbloses Oel, das aus 40% neutralem und 60% saurem Ester besteht. Beide erstarren nach kurzer Zeit krystallinisch.

Der neutrale Aether krystallisirt aus Alkohol in farblosen Stäbchen oder Nadeln, welche, wie ich in Uebereinstimmung mit O. Miller fand, bei 43° farblos schmelzen. Ueber 290° erhitzt verflüchtigt er sich ohne Zersetzung. In Wasser ist er unlöslich, hingegen löst er sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Holzgeist, Eisessig, Chloroform und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln fällt er durch Wasser

stets als farbloses Oel, das bei genügender Reinheit zur wärmeren Jahreszeit nur sehr langsam, in der Winterkälte aber sehr bald krystallinisch erstarrt.

Verdünnte heisse Essigsäure nimmt den Aether auf, ebenso concentrirte, sowie rauchende Salpetersäure. In verdünnter und concentrirter Salzsäure löst er sich nicht. In concentrirter Schwefelsäure ist er löslich, beim Erhitzen wird die farblose Lösung zuerst hellgelb, bald aber dunkelroth und schliesslich schmutzig gelbbraun. Wasser fällt daraus eine rothbraune krystallinische Substanz, die von Aether mit hellgelber Farbe aufgenommen wird.

In verdünnten kaustischen Alkalien ist der neutrale Aether selbstverständlich unlöslich, durch concentrirte wird er in der Hitze rasch verseift.

Der saure Aether krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln und schmilzt bei 180° (uncor.). Er reagirt, wie schon Faust zeigte, sauer, löst sich in kohlensauren und ätzenden Alkalien; durch Mineralsäuren wird er aus diesen Lösungen wieder ölig gefällt.

Schon durch mässig verdünntes Aetznatron wird er in der Wärme verseift.

Gegen die verschiedenen Lösungsmittel verhält er sich wie der neutrale Aether.

Aethyläther der nadelförmigen Nitrophtalsäure.

$C_6 H_3 (N O_2) (C O. C_2 H_5 O)_2$.

Im Gegensatz zur prismatischen Nitrophtalsäure lässt sich nach Miller die nadelförmige sehr leicht in Aether überführen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch unter Mitwirkung von Wärme.

Die Neigung dieser Säure Aether zu bilden geht sogar soweit, dass sie schon beim Abdampfen ihrer alkoholischen Lösung (in der 4-fachen Menge Alkohol gelöst) auf dem Wasserbad zu c. vier Fünftheilen in Aether übergeht. Von

diesem ist die grössere Hälfte neutral und die kleinere Hälfte sauer. — Die prismatische Nitrophtalsäure besitzt diese Eigenschaft nicht.

Bei der Aetherifikation der nadelförmigen Nitrophtalsäure nach Baeyer unter Ausschluss von Wärme erhielt ich 90% neutralen und 10% sauren Aether. Wird dieselbe auf dem Wasserbad vorgenommen, so reduzirt sich die Bildung von saurem Aether auf 1—2%.

Aus Alkohol krystallisirt der neutrale Aether in farblosen langen Nadeln. Er schmilzt bei 32°. Seine Eigenschaften sind gleich denen des neutralen Aethers der prismatischen Nitrophtalsäure. Nur sei bemerkt, dass er sich schwieriger als letzterer verseifen lässt.

Der saure Aether krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung gleichfalls in Nadeln und schmilzt bei 105°. Er besitzt Eigenschaften, wie sie dem entsprechenden Aether der prismatischen Nitrosäure zukommen.

Ein Vergleich der neutralen Ester der beiden isomeren Nitrophtalsäuren zeigt uns, dass sie sich gegen Lösungsmittel gleich verhalten und sich ohne Zersetzung destilliren lassen. Dagegen unterscheiden sie sich durch ihre Schmelztemperaturen (43° und 32°), durch ihr verschiedenes Verhalten beim Verseifen und, wie alsbald gezeigt werden wird, durch ihr ungleiches Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure.

Reduktion des Aethers der prismatischen Nitrophtalsäure.[1])

Wie Faust und O. Miller zeigten spalten die mit Zinn und Salzsäure zu Amidophtalsäuren reduzirten isomeren

[1]) Bei diesem Reduktionsversuche wurde eine mit dem Amidophtalsäureäther Baeyers isomere Amidoverbindung erwartet; — mit dieser sollte die gleiche Bromirung versucht werden, die bei ersterem ohne Schwierigkeit gelungen ist.

Nitrophtalsäuren beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösungen Kohlensäure ab. A. Baeyer vermied, wie schon berichtet, bei der Reduktion der nadelförmigen Nitrosäure mit Zinkstaub und Salzsäure die Kohlensäureentbindung, indem er sich des Aethers derselben bediente. Aus gleichem Grunde benutzte ich beim Reduziren der prismatischen Nitrophtalsäure nach dem Baeyer'schen Verfahren deren Aethyläther; jedoch ohne Erfolg. Wie ich bei diesem Versuche beobachtete, wirkt der nascirende Wasserstoff auf den Aether (sogar in der Wärme) sehr langsam ein. Erst nach 4—5stündigem[1]) Reduziren fällt nach der Neutralisation der Salzsäure durch essigsaures Natron ein nahezu farbloses, in Wasser und verdünnten Alkalien unlösliches Oel in ziemlich grosser Menge. Dasselbe erstarrt nicht in der Winterkälte nach längerem Stehen; in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure lässt es sich lösen. Durch Berührung mit concentrirter Salzsäure erstarrt das Oel sofort krystallinisch. Diese salzsaure Verbindung wurde wiederholt aus schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt und daraus in Form von seideglänzenden Nadeln erhalten. Aus reinem Wasser lassen sich dieselben nicht umkrystallisiren, da sie durch dasselbe gerne in das ursprüngliche Oel und Salzsäure zerlegt werden. Die Nadeln lassen sich, vorsichtig erhitzt, sublimiren, sie schmelzen bei 156° (uncor.).

Nachstehender Analyse zufolge ist das Oel Amidobenzoësäureäther. Es wurde sonach die eine Carboxylgruppe der prismatischen Nitrophtalsäure trotz Festlegung vermittelst der Aethergruppe keineswegs beständiger, sondern entbindet ebenso wie die Säure selbst beim Reduziren Kohlensäure.

Die salzsaure Verbindung wurde vor der Verbrennung über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

---

[1]) Der Aether der Isonitrophtalsäure ist meist schon nach 1½ Stunden reduzirt.

I. Verbrennung 0,1760 Gr. Substanz gaben 0,0955 H_2O und 0,3450 CO_2.

II. Chlorbestimmung 0,4295 Gr. Substanz gaben 0,3069 Cl Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 . NH_2 . CO . C_2H_5O . ClH$
C 53,51%	53,59%
H 6,03%	5,95%
Cl 17,52%	17,61%

Die von mir angestellten Versuche den Aether mit

1) Zinkstaub und verdünnter Essigsäure,
2) mit Zinkstaub und Eisessig,
3) mit 57 procentiger Jodwasserstoffsäure, schliesslich
4) mit Natriumamalgam (5% ig)

zu Amidophtalsäureäther zu reduziren, waren von keinem Erfolg begleitet.

Reduktion des Aethers der nadelförmigen Nitrophtalsäure zu Amidophtalsäureäther.

$C_6H_3 (NH_2) (CO . C_2H_5O)_2$.

Wie in früheren Abschnitten dargethan wurde konnte A. Baeyer leicht diesen Nitroäther nach der von ihm beschriebenen Methode in Amidophtalsäureäther überführen.

Desgleichen dürfte denselben zu entnehmen sein, dass die von genanntem Forscher dargestellte Nitrophtalsäure aus zwei Isomeren bestand, welche bei ihrer Aetherifikation zum grösseren Theil in neutralen Aether übergehen, der zu circa 84% der nadelförmigen und zu ca. 16% der prismatischen Nitrophtalsäure angehört. Da der erstere Ester bekanntlich leicht, letzterer hingegen, wie gezeigt wurde, nur schwer — und zwar unter Kohlensäureabspaltung — mit Zinkstaub und Salzsäure reduzirt werden kann, so ist es einleuchtend, dass,

je nach dem der Reduktionsprocess kürzere oder längere Zeit (ca. 1½ Stunden oder darüber) vorgenommen wird, essigsaures Natron einen Niederschlag erzeugt, der zum grössten Theil aus dem Amidoäther der nadelförmigen Nitrophtalsäure und im Uebrigen aus noch nicht angegriffenem Aether der prismatischen Nitrosäure oder aus ersterem und öligem Amidobenzoësäureäther bestehen muss. Die diesbezüglichen von mir angestellten Versuche bewiesen die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung. Beim Ausfällen des Amidophtalsäureäthers kam mir jedesmal ein denselben verunreinigendes Oel unter die Hände, das aus dem Aether der prismatischen Nitrophtalsäure oder aus Meta-Amidobenzoësäureäther oder aus einem Gemisch beider Verbindungen bestand. Dieses Oel presste ich gleich nach dem Ausfällen vom krystallinischen Amidophtalsäureäther ab und krystallisirte letzteres zur vollständigen Reinigung 1—2 Mal aus Alkohol um.

Der Amidoäther krystallisirt nach Baeyer in monoklinen Prismen, die bei 93° (uncor.) — nach O. Miller bei 95° — schmelzen. In Wasser und verdünnten ätzenden Alkalien ist er unlöslich; in Alkohol, Eisessig und Benzol, ebenso in nicht zu wenig verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure löst er sich ziemlich leicht; in Aether, Holzgeist, Aceton, sowie in concentrirter Schwefelsäure ist er sofort löslich. Durch kochende kaustische Alkalien wird der Aether verseift.

Bibromamidophtalsäureäther.

$C_6H\,Br_2\,(NH_2)\,(CO\,.\,C_2H_5O)_2$.

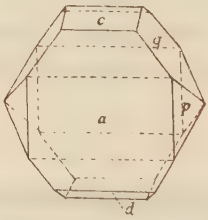
Löst man reinen Amidophtalsäureäther in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und setzt zu dieser Lösung unter Umrühren Bromwasser, so verschwindet sofort die gelbrothe Farbe des Broms und ein gelblicher krystallinischer

Niederschlag, zuweilen auch gelbliche Oeltropfen, welche bald krystallinisch erstarren, setzen sich ab. Solange noch Amidoäther in Lösung ist, bewirkt Brom die eben beschriebene Fällung. Ueberschüssig zugesetztes Bromwasser färbt die Lösung gelbroth und versetzt das ausgefallene Produkt gerne in einen schmierigen Zustand. Man entfernt deshalb bald das überschüssige Brom durch schwefelige Säure, filtrirt den Niederschlag ab und verreibt denselben in einer Schale, um das noch anhaftende Brom vollends zu zerstören, nochmals mit einer Lösung von schwefeliger Säure. Die abfiltrirte, mit Wasser ausgewaschene und vollständig getrocknete Bromverbindung wird nun aus heissem Holzgeist umkrystallisirt. Es schiessen bald schön ausgebildete, schwach rosa gefärbte Krystalle an. Dieselben besitzen, gütigen Mittheilungen des Herrn Dr. P. Friedländer zufolge „starken Glasglanz und gehören dem monosymmetrischen System an.“

Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 1{,}4605 : 1 : 1{,}4106$$
$$\beta = 57^{0}\,52'.$$

An den untersuchten Krystallen (cf. nebenstehende Zeichnung) wurden folgende Formen beobachtet:



$a = (100)$ $p = (210)$ $d = (\bar{1}01)$ $q = (011)$ $c = (001)$

Dieselben sind meist kurz prismatisch oder tafelartig nach dem Orthopinakoid (a) ausgebildet, das nach der Längsaxe stark gestreift ist. Zwillingsbildung wurde nicht beobachtet. Es wurden folgende normale Winkel gemessen:

	gefunden	berechnet
(001) : (011) =	50° 4′	—
(001) : (100) =	57° 52′	—
(001) : ($10\bar{1}$) =	59° 16′	—
(100) : (011) =	70° 10′	70° 2′
(100) : (210) =	31° 50′	31° 44′
(011) : (210) =	46° 21′	46° 45′
(011) : ($10\bar{1}$) =	70° 48′	70° 51′

Optische Axenebene (010). Wegen der beim Schleifen der Krystalle eintretenden Trübung liessen sich keine optischen Bestimmungen ausführen.

Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden.“

Wie eine Verbrennung dieses bromirten Amidophtalsäureäthers, sowie eine Brombestimmung eines Derivates desselben (des Bibromphtalsäureanhydrids) übereinstimmend zeigten, waren in die Amidoverbindung 2 Bromatome eingetreten.

Verbrennung: Von der vor der Verbrennung geschmolzenen Bromverbindung gaben 0,1282 Gr. Substanz 0,0420 H_2O und 0,1710 CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_6 H Br_2 (NH_2) (CO . C_2H_5O)_2$
C = 36,37%	36,45%
H = 3,56%	3,29%

Der Bibromamidophtalsäureäther ist unlöslich in Wasser, verdünnter Essigsäure und verdünnten ätzenden Alkalien; nahezu unlöslich in grösseren Mengen verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Eisessig. Sofort löst er sich in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und in verdünnter heisser Essigsäure. Aus der heissen essigsauren Lösung fällt der Aether beim Abkühlen wieder krystallinisch aus. Von concentrirter kalter Schwefelsäure wird der Aether farblos aufgenommen; durch vorsichtiges Erhitzen wird die Lösung hellgelb und schliesslich röthlich; aus der rothen schwefelsauren Lösung fällt

Wasser eine gelbliche, krystallinische, in Aether und mit hellgelber Farbe lösliche Substanz. Zur Reinigung wurde dieselbe in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure wieder ausgefällt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine farblose, krystallinische Masse zurück, die bei 180° (uncor.) zu farbloser Flüssigkeit schmilzt und sich auch bei einiger Vorsicht durch Sublimation, ohne sich dabei zu zersetzen, in Form von Nadeln gewinnen lässt. Dieselben sind unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser und in Alkohol, sehr leicht löslich in Ammoniak, Natronlauge, Aceton und Holzgeist. Ihren Eigenschaften nach zu schliessen bestehen die Nadeln, da sie auch noch die Amidogruppe enthalten, wie eine auf Stickstoff qualitativ angestellte Prüfung ergab, aus Bibromamidophtalsäure.

Wird die Bromverbindung zu lange mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich die Lösung röthlichbraun und Wasser fällt daraus ein grünes, schmieriges Produkt.

Concentrirte kalte kaustische Alkalien bleiben auf den Bibromamidophtalsäureäther ohne Einwirkung, bei längerem Erhitzen verseifen sie ihn wie concentrirte Schwefelsäure und es resultiren wieder die eben beschriebenen bei 180° schmelzenden Nadeln.

Bei 109—110° schmilzt der Aether farblos, bei höherer Temperatur verflüchtigt er sich ohne Zersetzung.

Jod lässt sich nicht auf ähnliche Weise wie Brom in den Amidophtalsäureäther einführen. Löst man Jod und den Amidoäther in Eisessig und mischt beide Lösungen, so wirken sie — auch nach längerem Stehen — nicht aufeinander ein. Ebensowenig tritt Jod (in Jodkalium gelöst) mit der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Amidoverbindung unter den gleichen Bedingungen in Reaktion.

Um von dem beschriebenen Bibromamidophtalsäureäther zur Bibromphtalsäure zu gelangen, muss man dessen Amido- und Aethylgruppen eliminiren. Es lässt sich dies unschwer ausführen. Beide hier in Betracht kommende Reaktionen verlaufen glatt und nahezu quantitativ.

Die Amidogruppe im genannten Amidoäther kann man mit Hülfe der Diazoverbindung durch Wasserstoff ersetzen, und die Aethylgruppen lassen sich aus dem resultirenden Bibromphtalsäureäther durch Verseifen mit concentrirten ätzenden Alkalien entfernen.

Bibromphtalsäureäther.

$C_6 H_2 Br_2 (CO. C_2 H_5 O)_2$.

Der Bibromamidophtalsäureäther wird zur Ueberführung in Bibromphtalsäureäther nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Holzgeist in Alkohol gelöst. In die alkoholische Lösung leitet man solange gasförmige salpetrige Säure ein, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen ist.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Amidoäther und der Zerfall der hiebei gebildeten Diazoverbindung verläuft nach folgenden Gleichungen:

$C_6 HBr_2 (NH_2) (CO. C_2 H_5 O)_2 + NO_2 H = C_6 HBr_2 (CO. C_2 H_5 O)_2. N_2. OH + H_2 O.$

$C_6 HBr_2 (CO. C_2 H_5 O)_2. N_2. OH + C_2 H_6 O = C_6 H_2 Br (CO. C_2 H_5 O)_2 + 2 N + C_2 H_4 O + H_2 O.$

Der Bibromphtalsäureäther fällt aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als hellgelbes Oel, das sich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Holzgeist und Eisessig leicht löst. Er ist, wenn vollkommen rein, farblos, nimmt aber beim Stehen an der Luft bald eine röthliche Färbung an. Der zähflüssige Aether erstarrt noch nicht bei -15^0. Erst über 335^0 lässt er sich ohne Zersetzung destilliren.

In concentrirter Schwefelsäure ist das Oel mit röthlicher Farbe löslich, beim Erhitzen nimmt die Lösung eine hellgelbe und schliesslich eine rothgelbe Farbe an. Wasser fällt daraus nach dem Abkühlen eine gelbliche, in Aether mit hellgelber Farbe lösliche krystallinische Substanz, die in Natronlauge gelöst und daraus wieder mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen werden kann. Zieht man den Niederschlag mit Aether aus und lässt den Auszug an der Luft stehen, so bleibt eine krystallinische Masse zurück, die in allen ihren Eigenschaften mit der in Folgendem zu beschreibenden Bibromphtalsäure übereinstimmt.

In verdünnten kaustischen Alkalien ist der Bibromphtalsäureäther unlöslich, durch concentrirte (1 Thl. K O H : 2 Thlen. H_2 O) dagegen wird er nach etwa 5 Minuten langem Erhitzen, etwas rascher bei Gegenwart von Alkohol, zu

Bibromphtalsäure

$C_6 H_2 Br_2 (COOH) (COOH)$

verseift. — Bei der Einwirkung der concentrirten Kalilauge auf den Aether bildet sich eine dunkelviolette Lösung des Alkalisalzes der Bibromphtalsäure. Auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet die Färbung und die Säure fällt als eine gelbliche, krystallinische Masse aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser wird die heisse wässerige Lösung zur Reinigung mit Thierkohle längere Zeit gekocht und darauf heiss filtrirt. Das Filtrat engt man ein und lässt erkalten. Die Bibromphtalsäure scheidet sich bald — wenn die Lösung sehr concentrirt ist sofort — in nahezu farblosen Nadeln ab. Dieselben sind schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwieriger löslich in Benzol und Chloroform, ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Leicht lösen sie sich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Holzgeist, in ver-

dünnter kalter Essigsäure und Eisessig. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien — mit letzteren unter Kohlensäureentwickelung — bildet die Bibromphtalsäure Salze; Mineralsauren fällen sie aus diesen wässerigen Salzlösungen krystallinisch.

Von conc. Salzsäure, von conc. und rauchender Salpetersäure, von einer geringen Menge conc. Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen.

Salze der Bibromphtalsäure.

Die Bibromphtalsäure ist, wie die Phtalsäure, eine zweibasische Säure und bildet demgemäss neutrale und saure Salze.

Die Salze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich.

In Wasser löslich sind die Verbindungen der Säure mit Ammoniak, mit den fixen Alkalien, mit Magnesium, Nickel, Mangan, Cadmium und Zinn. Die übrigen nachstehend aufgeführten Salze lösen sich nicht in Wasser.

Uebersättigt man eine wässerige Lösung von Bibromphtalsäure mit Ammoniak und lässt zur Verdunstung stehen, so krystallisirt nach einiger Zeit das neutrale Ammoniumsalz in Nadeln aus. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, dagegen nicht in Alkohol und Aether; ein Zusatz von Alkohol zur wässerigen Ammoniumsalzlösung beschleunigt darum das Auskrystallisiren dieses Salzes. In amorphem Zustand erhält man stets das neutrale Salz, wenn dessen wässerige Lösung rasch auf dem Wasserbad eingedampft oder wenn das Salz aus derselben durch Alkohol gefällt wird.

Setzt man zu einer wässerigen, mässig verdünnten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes eine alkoholische Bibromphtalsäurelösung, so beginnt sofort die Abscheidung

des sauren Ammoniumsalzes, das aus mikroskopisch kleinen, stossweise übereinander liegenden rhombischen Plättchen besteht. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das neutrale Salz, in Alkohol und Aether löst es sich nicht.

Das neutrale Kaliumsalz stellte ich durch vorsichtiges Neutralisiren von Bibromphtalsäure mit verdünnter Kalilauge dar. Dasselbe war stets amorph und konnte weder aus Wasser, noch aus verdünntem Alkohol zum Krystallisiren gebracht werden. Seine Löslichkeit in Wasser kommt der des sauren Ammoniumsalzes gleich.

In einer wässerigen Lösung des neutralen Ammoniumsalzes der Bibromphtalsäure fällt:

1) Salpetersaures Silber ein farbloses, krystallinisches in überschüssigem Fällungsmittel, in kaltem und heissem Wasser unlösliches, wohl aber in Ammoniak lösliches Silbersalz. Wird die ammoniakalische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheidet sich bald das Silbersalz in langen, farblosen Nadeln aus.

2) Chlorbaryum bewirkt in der Ammoniumsalzlösung einen in überschüssigem Fällungsmittel und in Wasser unlöslichen, farblosen, krystallinischen Niederschlag. Durch verdünnte Essigsäure, Salzsäure und Kalilauge wird das Baryumsalz zerlegt.

3) Chlorcalcium verhält sich wie Chlorbaryum.

4) Essigsaures Blei erzeugt eine flockige, bald krystallinisch werdende Fällung, die sich in Wasser und verdünnter Essigsäure nicht löst. Mit Kalilauge setzt sich das Bleisalz sofort um und bildet mit demselben im Probirrohr eine klare Lösung.

5) Das Eisenoxydsalz der Bibromphtalsäure besteht frisch gefällt aus gelblichbraunen, in Wasser unlöslichen Flocken, die nach einiger Zeit krystallinisch werden. Von Essigsäure und ätzenden Alkalien wird es zerlegt, von letzteren unter Fällung von Eisenoxydhydrat.

6) Kalialaun mit dem Ammoniumsalz wenig erwärmt bewirkt einen hellgelben, krystallinischen, in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag. In Essigsäure und Kalilauge löst sich derselbe sofort farblos.

7) Kupferacetat ruft bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung hervor; erst beim Erwärmen setzt sich ein schweres, grünes, in Wasser unlösliches Pulver ab. Dasselbe wird durch kalte verdünnte Essigsäure langsam, durch Salzsäure sofort zerlegt. In Ammoniak löst sich das Kupfersalz mit lasurblauer Farbe; durch Erhitzen der ammoniakalischen Lösung wird sämmtliches Ammoniak ausgetrieben, während das Salz wieder unverändert ausfällt. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit etwas Alkohol und lässt zur Verdunstung einige Tage stehen, so krystallisiren tiefblaue, büschelförmig zusammengelagerte Nadeln von bibromphtalsaurem Kupferoxydammoniak aus. Bei längerem Liegen an der Luft verwittert dieses Doppelsalz, indem das Ammoniak allmälich entweicht. Aus diesen wenig beständigen Nadeln kann natürlich das Ammoniak auch sofort durch Erwärmen unter Zurücklassung des Kupfersalzes ausgetrieben werden.

Keine Fällung im Ammoniumsalz der Säure erzeugen die Salze von Magnesium, Nickel, Mangan, Cadmium und Zinn.

Die Bibromphtalsäure schmilzt bei 173° (uncor.) farblos und verwandelt sich über diese Temperatur erhitzt unter Wasserabspaltung in

Bibromphtalsäureanhydrid.

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O.$$

Das Anhydrid krystallisirt in ziemlich langen, farblosen Nadeln, die im Gegensatz zum Phtalsäureanhydrid spröde und leicht pulverisirbar sind. Es schmilzt zwischen 111°

und 112° (uncor.) und lässt sich ohne Zersetzung in Nadeln sublimiren. Besonders schön lässt sich die Sublimation beobachten, wenn sie zwischen zwei Uhrgläsern vorgenommen wird. Eine grössere Partie Anhydrid kann man sich verschaffen, wenn man Bibromphtalsäure in einer Retorte auf dem Oelbad auf 170—180° erhitzt und durch erstere einen continuirlichen Luftstrom leitet, der das gebildete Anhydrid in eine Vorlage überführt.

Das geschmolzene Anhydrid erstarrt beim Abkühlen zu concentrisch angeordneten Nadeln; in kaltem Wasser ist es unlöslich, in kochendem geht es unter Wasseraufnahme in die ursprüngliche Säure über.

In den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Holzgeist und dergleichen, ist das Anhydrid löslich; aus solchen Lösungen wird es durch Wasser nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure, concentrirte und rauchende Salpetersäure lösen die Nadeln gleichfalls. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien, ebenso von Ammoniak, werden sie unter Wasseraufnahme in die entsprechenden bibromphtalsauren Salze übergeführt.

Die Analyse des durch zweimalige Sublimation gereinigten Anhydrids führte zu folgenden Zahlen:

I. Verbrennung 0,1406 Gr. Substanz gaben 0,024 Gr. H_2O und 0,1766 Gr. CO_2.

II. Brombestimmung

a) nach Carius gaben
0,1397 Gr. Substanz
0,1714 Br Ag

b) nach Volhard
0,1920 Gr. Substanz
0,2361 Gr. Br Ag.

Gefunden	Berechnet auf $C_6H_2Br_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$
C = 31,40%	31,37%
H = 0,95%	0,65%
Br = a) nach Carius 52,21% / b) nach Volhard 52,30%	52,28%

Versuche Kohlensäure aus der Bibromphtalsäure abzuspalten.

Die Stellung der Bromatome in der Bibromphtalsäure lässt sich leicht ermitteln, wenn es gelingt, aus derselben die Kohlensäure ganz oder theilweise abzuspalten. Man gelangt dadurch zu einem der 3 bekannten isomeren Bibrombenzole bezw. zu einer der jetzt sämmtlich bekannten Bibrombenzoësäuren.

Nach dem Verfahren der Gebr. Depouilly [1]) kann aus Phtalsäure Benzoësäure respective Benzol dargestellt werden.

Zur Darstellung von Benzoësäure mischten sie neutralen phtalsauren Kalk mit Kalkhydrat (2 Mol. : 1 Mol.) und erhitzten das Gemisch einige Stunden auf 330—350° bei möglichst gutem Luftabschluss. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,[C_6H_4(COO)_2Ca] + Ca(OH)_2 = (C_6H_5 . COO)_2Ca + 2\,CO_3Ca.$$

Setzten sie eine Mischung von Phtalsäure und Calciumoxyd (1 Mol. : 2 Mol.) einer sehr hohen Temperatur aus, so erfolgte die Einwirkung nach der Formel:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 2\,CaO = C_6H_6 + 2\,CO_3Ca.$$

Die von mir in dieser Richtung mit Phtalsäure angestellten Versuche lieferten günstige Resultate. Nicht dasselbe kann ich von den gleichen mit der Bibromphtalsäure in

[1]) Bull. d. l. Soc. ch. t. III 163 — Jahr 1865.

Ausführung gebrachten Versuchen berichten, obwohl ich nichts versäumte, was eine im obigen Sinne verlaufende Reaktion hätte begünstigen können. Wie ich bei meinen in grosser Zahl angestellten und mannigfach modificirten Proben wahrzunehmen Gelegenheit hatte, ist die Bibromphtalsäure resp. deren Kalk- und Barytsalze bei der trockenen Destillation mit Kalk oder Baryt sehr wenig reaktionsfähig, erst bei über 400° treten Reaktionen auf, die mit theilweiser oder, was häufiger ist, mit gänzlicher Verkohlung der Substanz endigen. Das Entwässern der Salze, die Anwendung weiter Glasröhren bei der trockenen Destillation, das allmälich gesteigerte, vom hintern Ende der Röhre nach der Vorlage zu fortschreitende Erhitzen der Mischungen u. s. w. — Massregeln, deren sich R. Laiblin[1]) bei der trockenen Destillation des nikotinsauren Kalk- und Zink-Doppel-Salzes bediente — konnte keinen günstigen Ausgang der Versuche herbeiführen.

Wird das entwässerte Kalksalz der Bibromphtalsäure (2 Mol.) mit Kalkhydrat (1 Mol.) innig gemengt und circa 7 Stunden lang in einer Röhre, die zu einem Schnabel ausgezogen ist, im Schiessofen auf 350—400° erhitzt, so erleidet es nicht die geringste Veränderung; treibt man die Temperatur höher, so tritt unter Aufblähen vollständige Verkohlung ein.

Die Versuche, die Kohlensäure aus der Bibromphtalsäure vollständig abzuspalten, wurden ebenfalls in einer Glasröhre im Verbrennungsofen vorgenommen. Das Gemenge der Säure (1 Mol.) und des Calciumoxyds (2 Mol.) wurden darin einer hohen Temperatur ausgesetzt. Der grösste Theil des Gemisches verkohlte, während ein auf Wasser schwimmendes und in Natronlauge unlösliches Oel überdestillirte, dessen Natur wegen seiner geringfügigen Menge nicht näher festgestellt werden konnte.

Benützt man zur Destillation grössere Quantitäten Kalk

[1]) Liebigs Ann. 196. 157 und 172.

bezw. Kalkhydrat, etwa die 5—10 fache Menge der angewendeten Säure, oder an Stelle dessen Barythydrat, so ist damit nach wie vor nichts gewonnen.

Als ich 1 Gew. Thl. entwässerten bibromphtalsauren Kalk mit der 5 fachen Menge theilweise gelöschten Kalk langsam auf eine hohe Temperatur in einer Glasröhre erhitzte, destillirten unter theilweiser Verkohlung des Salzes schwere, farblose, bromfreie Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einem röthlichgelben Oel verdichteten. Dasselbe war unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus diesen beiden Lösungsmitteln konnte es nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Bei — 8° erstarrte es noch nicht. — Da die Vermuthung sehr nahe lag, das Oel könnte aus Diphenylketon bestehen, so wurde ein Theil davon mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und hierauf getrocknet. Zum getrockneten Oel setzte ich einige Nadeln von Diphenylketon. Es schieden sich sehr bald feine Nadeln in grosser Zahl aus. Dieselben wurden durch Abpressen vom anhaftenden Oel befreit und aus Petroleumäther umkrystallisirt. Ihre eben angegebenen Eigenschaften, ihr charakteristischer aromatischer Geruch, sowie ihr Schmelzpunkt (49°) erwiesen ihre vollständige Identität mit Benzophenon.

Verdünnte, sowie auch concentrirte Salzsäure in 20 -40 facher Menge mit Bibromphtalsäure in Glasröhren eingeschlossen und auf 150°, 200°, 275° im Schiessofen 2—27 Stunden lang erhitzt, blieben auf die Säure ohne Einwirkung; die Röhren öffneten sich stets ohne Druck. Ebensowenig spalteten kalt- und heissgesättigte Barythydratlösungen (in 10—20facher Menge) unter Druck bei 150°—240° Kohlensäure aus der Bibromphtalsäure ab.

Versuche Brom durch OH zu ersetzen.

Schmilzt man Bibromphtalsäure mit Aetzkali, so erwartet man theoretisch eine Reaktion, die sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$C_6H_2Br_2(COOH)_2 + 2\,KOH = C_6H_2(OH)_2(COOH)_2 + 2\,BrK.$

Wie jedoch das Experiment lehrte, blieb die Reaktion bei der Substituirung des Broms durch OH nicht stehen, sondern ging weiter und spaltete auch sämmtliche Kohlensäure aus der Bibromphtalsäure ab. Die Einwirkung von Aetzkali verlief somit im folgenden Sinne:

$C_6H_2Br_2(COOH)_2 + 6\,KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2BrK + 2\,CO_3K_2.$

Die Säure wurde mit überschüssigem Aetzkali unter Zusatz einiger Tropfen Wasser im Probirrohr vorsichtig erhitzt. Die Schmelze nimmt nach kurzer Zeit eine röthlichgelbe Färbung an, die indess bald verschwindet. Lässt man das Kali noch einige Minuten einwirken, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt die Lösung mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdampfen des Aethers eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Substanz zurück. Eisenchlorid erzeugt in ihrer wässerigen Lösung die für das Resorcin charakteristische dunkelviolette Färbung. Wird das Schmelzen noch länger fortgesetzt, so bildet sich, höchst wahrscheinlich in Folge von Atomverschiebungen, statt Resorcin, das durch seine Reaktion mit Eisenchlorid leicht erkennbare Brenzkatechin.

Es kann übrigens, sei hier bemerkt, besagte Kohlensäureabspaltung nicht sehr befremden, wenn man der Versuche der Hrn. L. Barth und J. Schreder[1]) eingedenk ist, denen zufolge beim Schmelzen von substituirten aromatischen Säuren mit Aetznatron oder Aetzkali in den meisten Fällen Kohlensäure abgespalten wird.

---

[1]) Berl. Ber. XII. 1255.

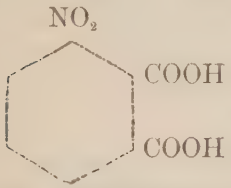
Ueber die Constitution der Bibromphtalsäure.

Bei Nitrirung der Phtalsäure können sich nur zwei isomere Nitrophtalsäuren bilden. Beide sind bekannt, die prismatische und die nadelförmige.

In der einen Nitrophtalsäure muss sich die Nitrogruppe zu den Carboxylgruppen in der Ortho-Meta-, in der anderen in der Meta-Para-Stellung befinden.

Folgende Zeichnungen dürften die Constitution der beiden Isomeren veranschaulichen:

I.



II.

Wie in früheren Abschnitten zur Genüge hervorgehoben wurde, ist die Oxyphtalsäure A. Bayers ein Abkömmling der nadelförmigen Nitrophtalsäure. In letztere führte bekanntlich genannter Forscher auf Umwegen an Stelle der Nitrogruppe die Hydroxylgruppe ein.

Da wir durch die Untersuchungen von C. Schall,[1]) ebenso durch diejenigen von O. Jacobsen,[2]) wissen, dass die von ihnen aus der Metahomoparoxybenzoësäure dargestellte Oxyorthophtalsäure vollkommen identisch

---

[1]) Berl. Ber. XII. 834 und 836.

[2]) ebenda XIV. 38—43.

$$\left[C_6H_3 . OH . (\overset{m}{C}H_3) . (\overset{p}{C}OOH) \right]$$

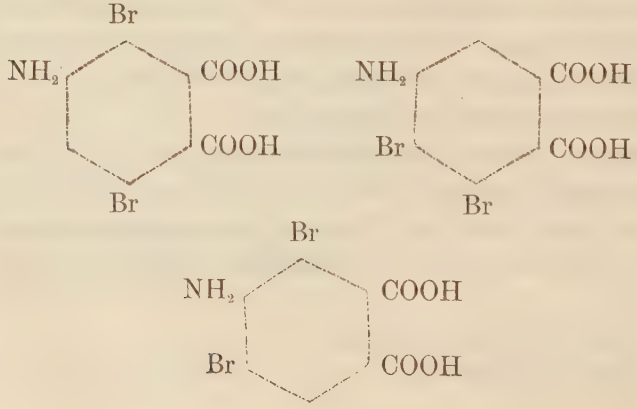
ist mit der von A. Baeyer aus dem Amidophtalsäureäther erhaltenen Oxyphtalsäure, so muss folgerichtig sowohl die Hydroxylgruppe der Oxyphtalsäure Baeyers, als auch die Nitro- (bezw. Amido-) Gruppe der nadelförmigen Nitrophtalsäure die Meta-Para-Stellung einnehmen. (cfr. Zeichnung II.)

Für die prismatische Nitrophtalsäure bleibt somit die unter I vorgeführte Constitution.

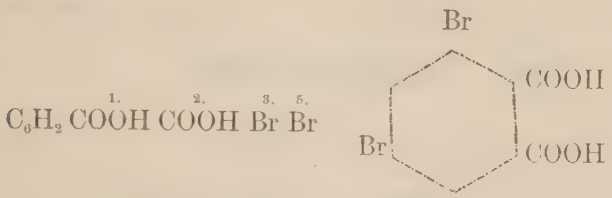
Wird der von der nadelförmigen Nitrophtalsäure sich ableitende Amidophtalsäureäther bromirt, so lässt sich die Bildung dreier isomerer Bibromamidophtalsäureäther denken. Beide Bromatome können sich zu den beiden benachbarten Carboxylgruppen — da die Amidogruppe zu letzteren stets in der Meta-Para-Stellung stehend gedacht werden muss — entweder nur

1) in der Ortho-Ortho-Stellung oder
2) in der Ortho-Para-Stellung oder
3) in der Meta-Ortho-Stellung befinden,

wie an nebenstehenden graphischen Darstellungen ersichtlich ist:



Die Bildung von Resorcin aus Bibromphtalsäure beim Schmelzen mit Aetzkali macht es wahrscheinlich, dass sich die beiden Bromatome in der Metastellung befinden und dass demnach der von mir beschriebenen Bibrom-Phtalsäure folgende Constitution:



C_6H_2 $^{1.}COOH$ $^{2.}COOH$ $^{3.}Br$ $^{5.}Br$

zukommen dürfte.

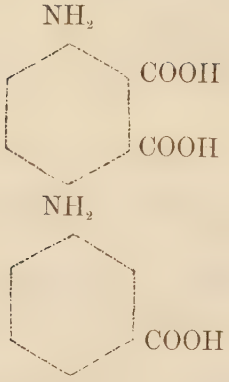
Im Anschlusse hieran erlaube ich mir noch kurz auf die von O. Miller[1]) beim Eindampfen der salzsauren Lösungen der isomeren Amidophtalsäuren beobachtete Kohlensäureabspaltung zurückzukommen. Beide Amidosäuren gehen bekanntlich beim Erhitzen mit Salzsäure in Metaamidobenzoësäure über. Mit Hülfe der in diesem Abschnitt vorgetragenen Thatsachen lässt sich jetzt unschwer bestimmen, welche der beiden Carboxylgruppen in den isomeren Amidosäuren Kohlensäure in Folge der Einwirkung der heissen Salzsäure entbindet.

Der von der prismatischen Nitrophtalsäure derivirenden Amidophtalsäure kommt, wie gezeigt wurde, die bei 1 (s. nachstehende Zeichnungen) aufgestellte Constitution zu; sie muss demnach, wenn sie in Metaamidobenzoësäure übergehen soll, aus der zur Amidogruppe in der Orthostellung befindlichen Carboxylgruppe Kohlensäure abspalten. Die mit ihr isomere, von der nadelförmigen Nitrophtalsäure sich ableitende Amidophtalsäure (von der Constitution 2) kann somit beim Erhitzen mit Salzsäure Kohlensäure nur aus der zur Amidogruppe in der Parastellung stehenden Carboxylgruppe verlieren.

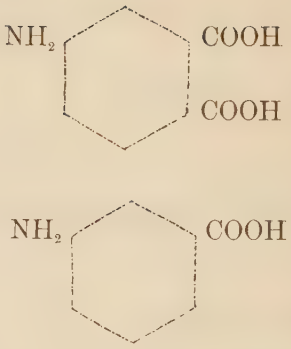
---

[1]) Berl. Ber. XI 992.

1.



2.



Bibromfluorescëin.

$C_{20} H_{10} O_5 Br_2$.

Nach den Entdeckungen A. Baeyers[1]) bildet sich beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin unter Wasseraustritt das Resorcinphtalëin, oder, wie es wegen seiner in alkalischen Lösungen auftretenden sehr schönen Fluorescenzerscheinung noch genannt wird, das Fluorescëin.

Auf gleiche Weise lässt sich durch Zusammenschmelzen von Bibromphtalsäureanhydrid mit Resorcin ein zweifach gebromtes Fluorescëin darstellen, dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit denen des Resorcin-phtalëins die grösste Aehnlichkeit besitzen. Es geht daraus hervor, dass die Anwesenheit von Brom im Phtalsäurerest des Fluorescëins ohne merklichen Einfluss auf die Natur desselben bleibt.

Darstellung: Am besten erhitzt man 1 Thl. frisch geschmolzenes Anhydrid mit 1½ Thln. möglichst reinem Resorcin in einem Kolben auf dem Oelbad bei 195—200° nicht länger als 1½ 2 Stunden. Wird diese Schmelztemperatur überschritten und die angegebene Frist bei Verarbeitung kleinerer Quantitäten (3—4 Gr.) Anhydrid nicht eingehalten, so bleibt die Schmelze nicht gelb oder wenigstens röthlichgelb, sondern nimmt eine tief braune Farbe an unter Bildung von schmierigen, harzigen Produkten, welche die Reinigung des Bibromfluorescëins aufs Aeusserste erschweren.

[1]) Liebigs Ann. 183. 2—63.

Die Reaktion verläuft, abgesehen von einem nebenbei in geringer Menge entstehenden Körper, auf den ich später zurückkommen werde, fast quantitativ nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2Br_2(CO)_2O + 2\,C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{10}Br_2O_5 + 2\,H_2O.$$

Das gelbe, fest gewordene Schmelzprodukt wird mit Wasser ausgekocht; nach dem Auskochen wird das röthlichgelbe, krystallinische, rohe Bibromfluoresceïn in Natronlauge gelöst und aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Das gefällte Produkt zieht man mit Aether aus oder filtrirt es statt dessen, wenn man will, ab und wäscht es mit heissem Wasser gut aus. Dieser Operation wird dasselbe wiederholt, je nach dem Reinheitsgrad unterworfen. Nach dem Trocknen wird das Bibromfluoresceïn aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem scheidet es sich nach längerem Stehen in hellgelben, bei vollkommener Reinheit in farblosen, mikroskopisch kleinen rhombischen Plättchen ab. Sollte es noch nicht genügend rein sein, so empfiehlt es sich, dasselbe nach dem Umkrystallisiren mit wenig Alkohol auszuwaschen, um die letzten Spuren von den den Plättchen hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen zu beseitigen.

Zur vollständigen Reinigung kann man auch das Bibromfluoresceïn in die Acetylverbindung überführen; letztere wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und hierauf mit alkoholischer Kalilauge zerlegt.

Eigenschaften: Das Bibromfluoresceïn ist in concentrirter Natronlauge, Kalilauge und Ammoniak mit dunkelrother Farbe ohne Fluorescenz löslich; durch Verdünnung mit Wasser wird die alkalische Lösung hellroth und schliesslich bei weiterem Verdünnen gelb und zeigt bei auffallendem Licht prachtvolle grüne Fluorescenz. Selbst eine äusserst geringe Menge von Bibromfluoresceïn verräth sich noch durch diese Farbenerscheinung. Eine bei durchfallendem Licht nur mehr schwach roth erscheinende, also stark verdünnte, kalische

Lösung der Substanz löscht im Spektrum von der Thallium linie ab auf Violett zu kurz vor der im Grün befindlichen Frauenhofer Linie E sämmtliche Strahlen aus. Mineral säuren fällen das Bibromfluorescein aus alkalischen Lösungen in hellgelben, amorphen Flocken, die bei genügender Rein heit bald krystallinisch werden. Baryt- und Kalkwasser lösen es unter denselben Erscheinungen wie die Alkalien, jedoch mit minder lebhafter Fluorescenz.

In kaltem Wasser ist die Verbindung nahezu unlöslich; in heissem lösen sich äusserst geringe Mengen mit hellgelber Farbe und schwach hellgrüner Fluorescenz. Gleiches gilt für concentrirte, sowie für verdünnte Salzsäure. Heisse ver dünnte Essigsäure und desgleichen Eisessig vermögen die selbe in Lösung zu bringen, lassen sie aber beim Erkalten zum grössten Theil wieder ausfallen.

Frisch gefälltes Bibromfluorescein wird von Alkohol leicht aufgenommen, schwieriger, wenn es krystallinisch geworden ist. Die alkoholische Lösung ist hellgelb bis bernsteingelb und zeigt schwache grüne Fluorescenz. Ueberlasst man eine alkoholische Lösung von rohem oder noch nicht vollständig gereinigtem Bibromfluorescein der freiwilligen Verdunstung, so bleibt es gerne als Firniss zurück, der mit kaltem Wasser in Berührung gebracht in der Regel alsbald krystallinisch erstarrt. Von Aether, Aceton, Holzgeist und Sprit wird das Bibromfluorescein leicht aufgenommen, schwieriger von Chloro form und Benzol. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit hellrother Farbe löslich; Wasser fällt aus dieser Lösung un veränderles Bibromfluorescein. Beim Erhitzen wird dieselbe kirschroth und Wasser bewirkt darin eine dunkelbraune, flockig-krystallinische Fällung, die sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe und dunkelgrüner Fluorescenzerschein ung löst.

Das farblose Bibromfluorescein nimmt bald beim Liegen an der Luft, rascher beim Trocknen im Luftbad eine röthlich-

gelbe Farbe an; es schmilzt nicht ohne Zersetzung. Bei 280° beginnt es sich dunkelroth zu färben, bei höherer Temperatur verflüssigt es sich unter Schwarzfärbung, farblose und hierauf gelbe Dämpfe von stechendem Geruch entweichen und eine glänzendschwarze Kohle bleibt in beträchtlicher Menge zurück.

Eine Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten und bei 140—150° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Produktes lieferte nachstehende Zahlen:

I. Verbrennung 0,2292 Gr. Substanz gaben 0;4135 CO_2 und 0,0440 H_2O.

II. Brombestimmung 0,2454 Gr. Substanz gaben 0,1878 Br Ag.

Gefunden	Berechnet auf $C_{20}H_{10}O_5Br_2$
C = 49,23%	48,98%
H = 2,11%	2,04%
Br = 32,46%	32,65%

Diacetylbibromfluorescëin. Das Diacetylbibromfluorescëin bildet sich mit derselben Leichtigkeit wie das Diacetytfluorescëin.

1 Thl. Bibromfluorescëin wird in einem Kolben mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid auf 140° ca. 1½ Stunden lang auf dem Oelbad am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaktion ist beendet, so bald eine dem Kolben entnommene Probe mit überschüssigem Alkohol versetzt eine reichliche krystallinische Fällung gibt, die sich in verdünntem Ammoniak nicht löst. Das Reaktionsprodukt lässt man mit absolutem Alkohol stehen. Nach einiger Zeit wird der gebildete Essigäther abgedampft. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Entweichen des Aethers als ein farbloses Pulver ab, das aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zwischen 115—120° getrocknet bei 165° zu gelbröthlicher Flüssigkeit schmilzt. In verdünnter Natron- und Kalilauge, sowie in

Ammoniak ist die Acetylverbindung unlöslich; von ersteren wird sie, wie ich schon zeigte, beim Erhitzen — rascher bei Gegenwart von Alkohol — leicht verseift. In Alkohol ist sie schwer löslich, besser löst sie sich in Eisessig und Benzol.

Bibromfluorescin. Das Bibromfluorescëin wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Eintragen von Zinkstaub in seine mässig verdünnte alkalische Lösung zu Bibromfluorescin reduzirt. Die rothe Farbe der alkalischen Lösung verschwindet bald nach Zugabe des Zinkstaubes. Aus der farblosen Lösung fällt Schwefelsäure nach dem Abfiltriren des überschüssig zugesetzten Zinkes eine farblose, flockige bald in den krystallinischen Zustand übergehende Substanz. Dieselbe wird mit Aether ausgezogen. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt das farblose Bibromfluorescin zurück, welches beim Liegen an der Luft eine hellgelbe Färbung annimmt und sich in Alkalien farblos und ohne Fluorescenzerscheinung löst. In alkalischen Lösungen oxydirt es sich wieder nach längerem Stehen an der Luft oder sofort durch Zusatz von übermangansaurem Kali zu Bibromfluorescëin.

Hexabromfluorescëin. In das Bibromfluorescëin kann man, analog dem Fluorescëin, 4 Bromatome einführen. Es bildet sich ein dem Eosin ähnlicher Farbstoff. Bibromfluorescëin wird in der 4 fachen Menge Eisessig gelöst und mit einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig in geringem Ueberschuss versetzt. Letzteren entfernt man durch schwefelige Säure. Wasser fällt aus der Lösung das höher bromirte Bibromfluorescëin in hellgelben Flocken. Dieselben werden mit Aether ausgezogen, vermittelst des Kalisalzes gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Hexabromfluorescëin scheidet sich daraus in Form von röthlichgelben, mikroskopisch kleinen, länglichen Prismen ab, die concentrisch angeordnet sind. Die Prismen schmelzen, bei 110° getrocknet, noch nicht bei 297°. In kaltem Wasser lösen sie sich fast

gar nicht, in heissem nur um Weniges mehr mit röthlich-violetter Farbe und mit schwach gelbgrüner Fluorescenz.

Frisch gefällt ist das Hexabromfluoresceïn in Alkohol viel leichter löslich als krystallisirt; die alkoholischen Lösungen zeigen die nämlichen Farbenerscheinungen wie die wässerigen. In Aether und heissem Eisessig ist es farblos löslich, in kaltem Eisessig ist es so gut wie unlöslich.

Die Lösungen der krystallisirten Bromverbindung in Ammoniak, Kali- und Natronlauge sind scharlachroth und zeigen gelbgrüne Fluorescenz. Aus den alkalischen Lösungen fällen Salzsäure, Schwefelsäure, sowie verdünnte Essigsäure das Hexabromfluoresceïn als gelbe etwas in's Rothliche spielende Flocken.

Einwirkung von Aetzkali auf Bibromfluoresceïn.

Löst man Bibromfluoresceïn etwa in der 4 fachen Menge concentrirter Kalilauge (1 : 2), so geht nach längerem Erhitzen die dunkelrothe Farbe der Lösung in eine violette über. Ist nahezu sämmtliches Wasser der Lauge entwichen, so tritt eine blaue und nach weiterem Erhitzen eine grüne Färbung der Schmelze ein; schliesslich wird dieselbe missfarbig.

Im ersten Stadium der Einwirkung des Aetzkalis nimmt das Bibromfluoresceïn — entsprechend dem Verhalten von Fluoresceïn gegen Aetznatron — Wasser auf, im zweiten wird der eine Resorcinrest, und im dritten Stadium der andere Resorcinrest abgespalten und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$C_{20}H_{10}Br_2O_5 + H_2O = C_{20}H_{12}Br_2O_6.$$

$$C_{20}H_{12}Br_2O_6 + H_2O = C_{14}H_8Br_2O_5 + C_6H_4(OH)_2.$$

$$C_{14}H_8O_5 + H_2O = C_6H_3Br_2COOH + C_6H_4(OH)_2 + CO_2.$$

Wird nach dem Auftreten der violetten Färbung der

kalischen Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, so fällt das wasserhaltige Bibromfluorescëin in hellgelben Flocken aus. Diese lösen sich in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe, die sich jedoch nach kurzer Zeit in die den verdünnten alkalischen Bibromfluorescëinlösungen zukommende hellgelbe Färbung verwandelt.

Die Salze des Bibromfluorescëins haben grosse Aehnlichkeit mit denen des Fluorescëins. Sie sind meist unbeständig, schön gefärbt und durch Essigsäure leicht zersetzbar.

Alkoholisches Ammoniak in geringer Menge zu einer concentrirten ätherischen Lösung von Bibromfluorescëin gesetzt, bewirkt die Fällung eines scharlachrothen, flockigen und unbeständigen Ammoniaksalzes; überschüssiges Ammoniak zersetzt dasselbe sofort.

In einer mässig verdünnten Natronsalzlösung fällt:

Chlorbaryum einen hellgelben, krystallinischen, leicht zersetzbaren Niederschlag.

Alaunlösung ruft einen röthlichgelben, flockigen, höchst unbeständigen Niederschlag hervor.

Silbernitrat erzeugt ein Silbersalz von hochrother Farbe, welche fast augenblicklich nach dem Entstehen dunkler und schliesslich bleibend tiefviolett wird.

Essigsaures Blei liefert ein zinnoberrothes, krystallinisches, an der Luft beständiges Bleisalz.

Die Verbindungen von Bibromfluorescëin mit Zink, Quecksilber, Cadmium und Zinnoxydul sind orangefarben, diejenigen mit Eisen und Mangan braun, endlich diejenigen mit Nickel und Kupfer schmutzig gelb. Von all diesen Salzen sind nur die des Nickels und Cadmiums beständig.

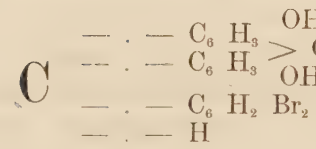
Constitution des Bibromfluorescëins.

Nach den ausführlichen Untersuchungen A. Baeyers [1])

[1]) Berl. Ber. XII 645
und Liebigs Ann. 202. 53—172.

sind die Phenolphtaleïne als Triphenylmethanderivate aufzufassen. Dem entsprechend dürften auch dem Bibromfluorescëin und Bibromfluorescin folgende analoge Strukturformeln zukommen:

und



Farbe und schwach grüner Fluorescenz. In Ammoniak oder Kalilauge lösen sich die Nadeln mit rother — bei starker Verdünnung mit Wasser mit gelber — Farbe unter Auftreten von lebhafter grüner Fluorescenz. Schwefelsäure fällt aus diesen alkalischen Lösungen hellgelbe, amorphe Flocken, die nach kurzem Stehen krystallinisch werden. Von Aether und Aceton werden sie leicht, schwieriger von Alkohol unter denselben Farbenerscheinungen, welche bei den wässerigen Lösungen beobachtet wurden, aufgenommen. Durch Eintragen von Zinkstaub in mässig verdünnte alkalische Lösungen der Nadeln verschwindet sofort deren rothe Farbe; durch Oxydation mit übermangansaurem Kali tritt sogleich die rothe Farbe wieder auf. Beim Erhitzen der Substanz mit concentrirter Kalilauge sind die nämlichen Farbenverwandlungen wie beim Bibromfluorescëin zu beobachten.

Die Nadeln schmelzen bei 223 — 224° zu röthlicher Flüssigkeit; bei höherer Temperatur stossen sie zum Husten reizende Dämpfe unter Aufblähen und Zurücklassung einer glänzenden Kohle aus.

Das mir spärlich zur Verfügung stehende, bromhaltige Material lieferte bei einigen Verbrennungen Zahlen, die schlecht auf Bibromfluorescëin stimmten. Immerhin ist es, den vorgeführten Eigenschaften nach zu schliessen, nicht unmöglich, dass die Nadeln isomer mit dem oben beschriebenen Bibromfluorescëin sind.